

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357972

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/02
H01L 33/00
H05B 33/14
H05B 33/22
H05B 33/26

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 2000-182305

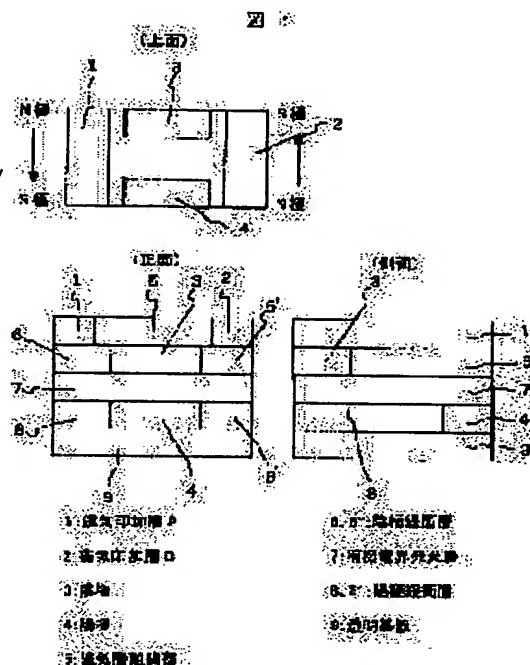
(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 13.06.2000

(72)Inventor : IMANISHI YASUO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element that has an excellent luminous efficiency.**SOLUTION:** The disposition of the electrodes of the element is arranged shifted so that they do not overlap when they are in orthogonal projection on the plane of the luminescent layer. A pair of magnetic field impressing layers with anti-parallel magnetic pole directions are provided in the vicinity of the element so as not to have their disposition overlap with that of the electrodes. The spin direction of the electron and the hole at the time of recombination is controlled so as to create a condition which favors generation of singlet excitors rather than a random recombination.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-357972

(P2001-357972A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	3 K 0 0 7
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	A 5 F 0 4 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	Z
33/26		33/26	Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-182305 (P2000-182305)

(22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 今西 泰雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

Fターム(参考) 3K007 AB03 CA01 CB01 CC00 DA01

DB03 EB00

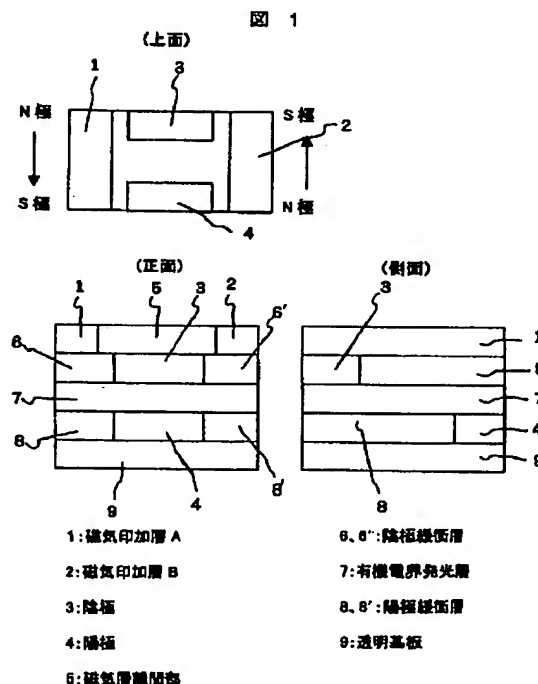
5F041 CA45 CB36

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】再結合以前の注入電荷のスピン制御については考慮されていないため、最初の段階で発生する一重項励起子と三重項励起子の生成比率は1:3であり、注入エネルギーの25%しか最大利用することができない。また、現材料では発光寿命が短く、或いは安定性に乏しいという問題があった。このため、一般的な有機電界発光材料自身での発光効率には限界があるとされ、素子構造等による取り出し効率の向上によって、利用可能な光量の向上が図られてきた。

【解決手段】素子の電極配置を、発光層平面に正射影した時に重ならないようにずらして配置する。磁極の向きが反平行の1組の磁場印加層を素子近傍に設け、その配置を電極配置と重ならないような構成とする。電極間での再結合時の電子と正孔のスピン方向を制御し、ランダムな再結合ではなく、一重項励起子が生成しやすいような条件とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の発光物質中での再結合により光を発生し、または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生する有機発光層を含む有機電界発光素子において、少なくとも 1 つの磁場を印加させることが可能な磁場印加層を有する有機電界発光素子。

【請求項 2】前記磁場印加層は少なくとも 1 対以上あり、かつ対になった磁場印加層の磁氣的極性が反平行に向いていることを特徴とする請求項 1 の有機電界発光素子。

【請求項 3】電荷の注入する陽極及び陰極を少なくとも 1 対以上有し、かつ対になった陽極及び陰極が、該有機発光層の上下に分かれて保持されているか、または上下の片側に保持されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 の有機電界発光素子。

【請求項 4】前記対になった陽極及び陰極は、前記有機発光層面に正射影した時に、陽極及び陰極が重なり合わないことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】前記対になった陽極及び陰極は、前記有機発光層面への正射影像を結ぶ線と、該対になった磁気印加層の極性方向の該有機発光層面への正射影像とが、平行でないことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】前記有機発光層の一部に屈折率を局所的に高めることにより光閉じこめ構造を付与したことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】前記有機発光層は、電界発光性の高分子物質からなることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】前記電界発光性高分子物質は、ポリビニルカルバゾール、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレンを含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、該正負の両電荷により生成された正孔と電子の発光物質中での再結合により光を発生し、または該発光物質からの光を受けて二次的に光を発生する有機発光層を含む有機電界発光素子において、強磁性体、又は反磁性体層を有する有機電界発光素子。

【請求項 10】前記強磁性体、又は反磁性体は、Fe, Co, Ni, Al 等の金属元素を含むものである請求項 9 の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な有機電界発光素子に係り、薄膜、軽量、高精細にして、高効率な有機

電界発光素子、及びそれを用いた薄膜平面ディスプレイ、小型携帯投射型ディスプレイ、携帯電話表示素子、携帯型パーソナルコンピュータ用ディスプレイ、リアルタイム電子掲示板、光発光ダイオード、レーザ、2 次元光パターン発生素子、光コンピュータ、光クロスコネクタ、光ルータ等の各種新規光電子素子及びそれを用いたシステム、サービスに関する。

【0002】

【従来の技術】昨今、各種携帯電話や移動体端末、モバイルコンピュータ、カーナビゲーション等の普及により、軽量で、高精彩、高輝度でかつ安価な小型平面ディスプレイへの要求は高まっている。また、家庭内やオフィスにおいても、省スペース型のデスクトップディスプレイや壁掛けテレビ等の平面ディスプレイが、従来の CRT 管ディスプレイから置き換わりつつある。特に、高速インターネットの普及やデジタル放送の進展により、数百～数ギガビット/秒級のデジタル信号伝送が有線、無線の双方で実用化され、一般利用者が極めて大容量の情報をリアルタイムにやり取りする時代に移りつつある。このことから、これら平面ディスプレイに対する要求は従来以上の軽量性、高精彩、高輝度、低価格に加えて、デジタル信号処理可能な高速表示性が求められている。

【0003】このような平面ディスプレイとしては、液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display, LCD)やプラズマディスプレイ(Plasma Display, PD)、フィールドエミッションディスプレイ(Field Emission Display, FED)等が検討されているが、これら各種平面ディスプレイに加えて、近年有機電界発光素子(Organic Electroluminescence Device, OLED)または有機発光ダイオード(Organic Light Emitted Diode, OLED)と呼ばれる新しい型の平面ディスプレイが着目されつつある。有機電界発光素子とは、陰極と陽極の間に挟んだ有機化合物に電流を流すことにより、その中に含まれる蛍光性または燐光性の有機分子を発光させることで表示する素子である。文献(有機エレクトロニクス材料研究会編、『有機LED素子の残された重要な課題と実用化戦略』、ぶんしん出版、1999年中、第1～11頁、佐藤佳晴著、『序章 材料・デバイスの現状と課題』)によると、有機電界発光素子の研究は古くはアントラセンやペリレン等の有機半導体単結晶を中心に検討が進められていたが、1987年にTangらが発光性の有機化合物薄膜と正孔輸送性の有機化合物薄膜とを積層した2層型の有機電界発光素子を提案し(C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987年)、発光特性の大幅な向上が可能(発光効率1.5 lm/W, 駆動電圧10V, 輝度1000 cd/m²)になったことがその研究の出発点である。その後、色素ドーブ技術や、高分子OLED, 低仕事関数電極、マスク蒸着法等々の要素技術が研究開発され、1997年に単純マトリックス方式と呼ばれる電荷注入方

式での有機電界発光素子が一部実用化されている。更に、アクティブマトリックス方式と呼ばれる新しい電荷注入方式での有機電界発光素子の開発も検討されつつある。

【0004】このような有機電界発光素子は、以下のような原理で駆動されている。すなわち、蛍光性または燐光性の有機発光材料を一对の電極間に薄膜化させて、正負の電極から電子と正孔を注入させる。有機発光材料中において、注入電子は発光性分子の最低非占有分子軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) に入った1電子化有機分子 (単に電子という) となり、また注入正孔は発光性分子の最高占有分子軌道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) に入った1正孔化有機分子 (単にホールという) となって、有機材料中をそれぞれ対向電極に向けて移動する。その途中で電子とホールが会おうと発光性分子の一重項または三重項励起状態が形成され、それが光を輻射しながら失活することで、光を放出する。一般に有機発光材料には各種レーザ色素のように光励起に対する量子効率の高い材料が数多く知られているが、それらを電荷注入により発光させようとすると、多くの有機化合物が絶縁体であるために電子とホールの電荷輸送性が低く、数百V級の高電圧が初期の有機電界発光素子には必要であったが、複写機の感光体として用いられている有機電子写真感光体の電荷輸送性能の高さを利用し、電荷 (ホール) を輸送する薄膜と発光する薄膜とに機能分離することで発光特性を向上させたものが、先に述べたTangの2層型の有機電界発光素子であり、今日ではもう一つの電荷の電子の輸送性を別の有機薄膜に担わせた3層型の有機電界発光素子が報告されている。これ以外に、ホールと電子の有機材料への注入特性を向上させるための電荷注入層や両者の再結合確率を上げるためのホール停止層等、各種機能を担わせた薄膜を追加することで、機能分離型、多層膜型の有機電界発光素子が提案されている。しかしながら、その発光のもととなる部分は、有機発光層に含まれる有機発光分子からの励起状態の失活過程における光輻射であることには変わりがない。

【0005】文献 (有機エレクトロニクス材料研究会編、『有機LED素子の残された重要な課題と実用化戦略』、ぶんしん出版、1999年中、第25～38頁、浜田裕次著、『第2節 発光材料の現状と課題』) によると、蛍光または燐光を発する有機発光材料は、インキ、染料、シンチレータ等様々な用途で開発されたもの

$$\eta_{\phi}(\text{ext}) = \eta_{\text{ext}} \times \eta_{\phi}(\text{int}) = \eta_{\text{ext}} \times [\gamma \times \eta_r \times \eta_f] \quad \dots (1)$$

ここで、 $\eta_{\phi}(\text{int})$ は素子内部での素子を流れる電子またはホール1個当たりの放出光子数を表わす内部量子効率、 η_{ext} は素子内部で発生した光が素子界面での反射や吸収より減少させられた後の素子外部への光の取り出し効率を示す。また、 γ は素子内部に注入される電子とホールの数の比率に相当するチャージバランス、 η_r は

が数多く知られており、有機電界発光素子にはこれらの有機発光材料が利用されている。その種類は分子量で分けると大きく、低分子系と高分子系に分類され、低分子系は真空蒸着法等のドライプロセスで、高分子系はキャスト法で薄膜形成されている。Tang以前の初期の有機電界発光素子で高効率な素子を得られなかった理由の一つが良質な有機薄膜を形成することができなかったことによると言われ、特に低分子系で必要な条件として、

(1) 真空蒸着法にて、薄膜 (100nmレベル) の作製可能、(2) 製膜後均一薄膜構造維持可能 (結晶の析出なし)、(3) 固体状態での高蛍光量子収率、(4) 適度なキャリア輸送性、(5) 耐熱性、(6) 精製容易、(7) 電気化学的に安定、等が挙げられている。また、発光過程の分類から、直接電子とホールの再結合によって発光する発光材料と発光材料から発生した光励起によって発光する蛍光材料 (またはドーパント材料) 等に分けられる場合もある。また、化学構造上の違いからは、金属錯体型発光材料 (配位子として8-キノリノール、ベンゾオキサゾール、アゾメチン、フラボン等。中心金属としてはAl, Be, Zn, Ga, Eu, Pt等) と蛍光色素系発光材料 (オキサジアゾール、ピラゾリン、ジスチルアリレーン、シクロペンタジエン、テトラフェニルブタジエン、ビススチルアントラセン、ペリレン、フェナントレン、オリゴチオフェン、ピラゾロキノリン、チアジアゾロピリジン、層状ペロブスカイト、p-セキシフェニル、スピロ化合物等) 等が知られている。

【0006】このように有機電界発光素子の発光材料及び素子化プロセスについては、多種多様な材料及び手法が検討されてきた。このような有機電界発光素子から最大でどの程度の効率で発光量を得ることができるかについては、未だ明確でないところが多い。文献 (有機エレクトロニクス材料研究会編、『有機LED素子の残された重要な課題と実用化戦略』、ぶんしん出版、1999年中、第105～118頁、筒井哲夫著、『第1節 発光効率の解釈と限界』) によると、有機電界発光素子の外部に取り出される光エネルギーは素子を流れる電子またはホール1個当たりの放出光子数で与えられ、これを電界発光の外部量子効率 $\eta_{\phi}(\text{ext})$ で表わすと、以下の関係があることが知られている。

【0007】

【数1】

注入された電荷から発光に寄与するi重項励起子を発生する割合を示す一重項励起子生成効率、 η_f は一重項励起子の中で光を発生して失活する割合を示す発光量子効率を表わす。これら素子外部への発光量に相当する外部量子効率 $\eta_{\phi}(\text{ext})$ は発光材料自身の性質によって決まる η_r 及び η_f と、素子への電子とホールの注入比によ

って決まる γ 、及び素子の構造によって決まる η_{ext} とに大きく分けることができる。 η_r 及び η_f とは発光材料自身の物性に関係する効率であり、用いる発光材料によって一義的に決定される。また、 γ は電極とそれに接する有機層との電氣的ポテンシャル差や界面ポテンシャル、有機層中の電子とホールの易動度等によって決まる量であり、電極材料と素子内部の有機材料の物性によって一義的に決まる効率である。これら因子のうち、チャージバランス $\gamma \leq 1$ である。一重項励起子生成効率 η_r は電荷のスピンの関係から $\eta_r \leq 0.25$ であると言わ

$$\eta_{\text{ext}} = 1 / (2n^2)$$

で与えられる。多くの有機電界発光素子の発光層またはそれらを保持するガラス基板の屈折率は1.6程度であり、これから $\eta_{\text{ext}} = 0.2$ とされている。これらのことから、全体としての電界発光の外部量子効率 η_o (ext) $\leq 0.2 \times 0.25 = 0.05$ となり、その外部量子効率は高々5%であると言われている。

【0009】有機電界発光素子を実用化する上で、この外部量子効率を向上させることが必須ではあるが、上記従来の有機電界発光素子の外部量子効率には上限があるため、これとは異なる機能を有する有機電界発光素子の開発が進められつつある。その一つの方法は発光材料自身の発光量子効率一重項励起子生成効率 η_r を向上させようとするものである。従来の電荷注入及び再結合の過程では一重項励起子が0.25、三重項励起子が0.75の割合で発生する。これに対して、重金属を含有する有機発光材料のスピン-軌道角運動量相互作用による項間交差によって三重項励起子を一重項励起子にスピン反転させたり、ナノスケール領域に閉じ込められた三重項励起子同士の衝突による一重項励起子への転換等によって、発生した三重項励起子を一重項励起子に転化することで、発光に寄与する励起子の割合を増大させようとするものである。このような新しい励起子発生機構を有する材料としてfac tris(2-phenylpyridine)iridium [Ir(ppy)₃]を用いた項効率発光可能な有機電界発光素子が文献(M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75, 4-6, 1999年)に紹介されている。

【0010】以上のように、有機電界発光素子においてその発光効率を従来以上に向上させるための手法が検討されているが、これら多数の因子が含まれるために、明確な指針が出されていないのが実情である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このように有機電界発光素子を実用化する上で、この外部量子効率を向上させることが必須ではあるが、上記従来の有機電界発光素子の外部量子効率には上限があり、その一つの方法は発光材料自身の発光量子効率一重項励起子生成効率 η_r を向上させようとするもの、及び取り出し効率 η_{ext} を改善することにより素子外部での外部量子効率を向上させよ

れる。発光量子効率 η_f は超放射的過程以外は $\eta_f < 1$ である。従って、素子内部の有機材料及び電極材料によって決定される因子の部分(式(1)の $[\gamma \times \eta_r \times \eta_f]$ の部分)は0.25以下であると言われる。一方、取り出し効率は文献(N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, Adv. Mater. 6, 491, 1994年)によると古典光学の反射と屈折の法則によって決定され、発光層の屈折率を n とすると、

【0008】

【数2】

... (2)

うとするものである。その中で、特に前者の一重項励起子生成効率 η_r を改善に関わるより広範な効率向上手段を提供するものである。

【0012】すなわち、従来知られていた統計的な電荷注入による一重項及び三重項生成確率では、1:3の割合でしか、発光に寄与する一重項励起子は発生しなかったために、注入した電荷の最大25%しか光に変換することができなかった。このため、重金属効果等を用いて三重項での発光現象を利用しようとする試みが検討されてきたが、三重項発光は一重項発光に比べて発光寿命が長く、マイクロ秒から数分にわたるものであり、ディスプレイでの動画表示等高速発光性が求められるデバイスに利用することができなかった。また、一般に三重項発光性の有機分子は熱や酸素、水分に対する安定性が悪く、素子化する際の耐性に問題があった。また、項間交差によって、三重項同士の衝突により、一重項に再変換する遅延型一重項励起子の利用が検討されたが、これは三重項発生後に発生可能であるために、発光種生成の時間的遅延が発生し、素子としての応答性に難があった。また、静磁場の印加によって一重項及び三重項の生成比や寿命の影響を検討された報告はあったが、一様な磁場を印加していたために、発光種の励起状態のスピンが一樣に揃い、非発光性の三重項を増やす効果はあっても、発光性の初期一重項を増やす効果はなかった。

【0013】本発明は、発光効率の良い有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の有機発光素子の第1の実施形態によれば、正負の両電荷の注入、輸送することが可能で、正負の両電荷により生成された正孔と電子の発光物質中での再結合により光を発生し、または発光物質からの光を受けて二次的に光を発生する有機発光層を含むものであり、少なくとも1つの磁場を印加させることが可能な磁場印加層を有するというものである。

【0015】尚、ここでいう有機電界発光素子とは、有機発光分子を含む発光層に対して、陽極電極から正孔を、陰極電極から電子を注入可能であって、発光層内部で正孔と電子の再結合によって光を放出することが可能

な有機電界発光素子であり、発光層は単一層であっても、または多層であってもよい。

【0016】また、発光層は正孔と電子の再結合により光を放射する有機発光分子以外に、有機発光分子から発生した光を吸収して別の光を発生することが可能な蛍光物質（または燐光物質）を含んでいてもよい。

【0017】また、発光層は正孔または電子の発光層内部での易動度を高めることが可能な正孔輸送物質または電子輸送物質を含んでいてもよい。

【0018】また、発光層は特定の空間的位置に正孔または電子を補足するまたは輸送性を低下させるための正孔捕捉物質または電子捕捉物質を含んでいてもよい。

【0019】更に、これら有機発光分子、蛍光物質（または燐光物質）、正孔輸送物質、電子輸送物質、正孔捕捉物質、電子捕捉物質は同一の層に含まれていてもよく、または別個の層に分離されていてもよい。複数の層に分離されてこれらの構成物質を含む層が形成されている場合も、本発明においては一括して発光層と呼ぶことにする。

【0020】また、本発明の発光層と、発光層に正孔または電子を注入する陽極または陰極との間には、正孔または電子の注入効率を向上させるための正孔注入層または電子注入層を設けていてもよい。

【0021】また、発光層や、陽極、陰極、正孔注入層、電子注入層を保持するための基板を設けていてもよく、それら以外の中間層を適宜設けていてもよい。そのような中間層としては光の反射特性を変調するための反射鏡や部分透過鏡、特定光を透過するフィルタ、光の出射タイミングを調整する光スイッチ、光の位相特性を調整するための波長板、光の出射方向を拡散するための拡散板、素子を構成する物質の外部光や熱、酸素、水分等による劣化を防ぐための保護膜、等が挙げられる。これら中間層は発光層、陽極、陰極、正孔注入層、電子注入層、基板との間、またはその外部に素子特性を著しく劣化させないような仕様で適宜設けることができる。

【0022】また、本発明の有機電界発光素子に磁場を印加させるための磁場印加層には、既存の各種磁性体、例えば Fe、Co、Ni、Al 等の金属元素を含む強磁性体、反磁性体等を用いることが可能であり、または有機電界発光素子を発光させるために用いられた回路とは別の電流回路によって発生する誘導磁場、あるいは各種薄膜磁気ヘッド等を用いることができる。

【0023】本発明の有機電界発光素子を作製する手段としては、各種高分子延伸薄膜形成技術、例えば溶融射出成形法、スピンコート法、スパッタ法、ラングミュアプロジェクト法、等や各種真空蒸着法、例えば真空蒸着法、分子線蒸着法、交互スパッタ法、イオンクラスタービーム法、電子ビームスパッタ法、電界重合法等を用いることができる。また、これらの媒体にその発光特性や電荷輸送特性改善、磁場特性付与、光閉じこめ構造形成の

ために、電場や磁場等の外場印加、ポーリング、イオンビーム打ち込み、ドーピング、ガス拡散、液相拡散、等の処理を施すことができる。また、素子構造形成のために、各種精密加工技術、例えば精密ダイヤモンド切断加工、レーザ加工、エッチング加工、フォトリソグラフィ、反応性イオンエッチング、集束イオンビームエッチング、ダイシング加工等を用いることができる。

【0024】また、本発明の有機電界発光素子は、製品の形成後に、外観、特性の向上や長寿命化のための後処理を行ってもよい。こうした後処理技術としては、熱アニーリング、放射線照射、電子線照射、光照射、電波照射、磁力線照射、超音波照射、等があげられる。更にその素子を各種複合化、例えば接着、融着、電着、蒸着、圧着、染着、熔融成形、混練、プレス成形、塗工等、その用途または目的に応じた手段を用いて複合化させることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る有機電界発光素子の実施例について、図面を用いて説明する。

（実施例 1）まず最初に、本発明の有機電界発光素子の基本構成の一例について説明する。

【0026】図 1 には、本発明の有機電界発光素子の基本構成の配置関係（上面、正面、側面）の説明図を示した。通常、有機電界発光素子においては基板上に形成された厚さ数十ナノメートルの有機発光層薄膜を一对の電極が対向した挟む構造をとっており、その一对の電極の一方から電子を、他方から正孔を注入して、有機発光層内部で電子と正孔が再結合した時に光が発生する機構となっている。

【0027】しかしながら、この機構では電極から注入される電子または正孔のスピンを制御する手段がなかったために、統計的にその向きはランダムであり、その電子と正孔の再結合によって生成する一重項励起子と三重項励起子の発生確率は 1 : 3 であると言われていた。また、このような生成比が正しいことが近年実験的にも確認された（文献：M. A. Baldo, D. F. O' Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "Excitonic singlet-triplet ration in a semiconducting organic thin film", Phys. Rev. B, Vol. 60, p. 14422~14428, 1999年）。

【0028】しかしながら、本発明においては、従来全く制御されていなかった注入電荷のスピン状態を外部磁場によって制御し、有機電界発光層中での発光性の励起子の生成比率を増大させる方法を提案するものである。

【0029】本発明の有機電界発光素子においては、まず透明基板（9）上に、ITO（=Indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ ）やIZO（=Indium zinc oxide, $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}_2$ ）等の透明電極が陽極（4）として、その一部に形成されている。理想的な平坦性を実現するために、ここでは陽極（4）と同じ膜厚の陽極緩衝層

(8, 8') が設けてある。従って、基板上に等厚で陽極(4)と陽極緩衝層(8, 8')が一つの層を形成している。

【0030】次に、その上に有機電界発光層(7)が一樣に形成されている。ここにいう有機電界発光層には、純然たる電子と正孔の再結合による光発生層以外に、発生した光を受けて二次的な蛍光を発生する層や、電子輸送層、正孔輸送層、電子注入層、正孔注入層、正孔阻止層、電子阻止層等の既に知られている各種機能層を一括して、ここでは有機電界発光層と呼ぶことにする。従って、そこに含まれる化合物や層の数、種類等は適宜選択することができるが、ここではまず一般的な本発明の素子基本構造を説明するために、特に有機電界発光層内部の構成については限定しない。

【0031】この層の上に陰極(3)が形成されており、陽極層の場合と同様に、理想的な平坦性を実現するために、陰極緩衝層(6, 6')が設けてあり、陰極と陰極緩衝層で陰極層と為している。これら陰極(3)と陽極(4)とは通常の有機電界発光素子においては有機電界発光層(7)を挟んで正対向する位置に形成されている。このため、陰極と陽極を該発光層に正射影したものは重なりあう位置となる。

【0032】しかしながら、本発明の有機電界発光素子では、後に述べる磁場印加の効果をもたらし出すために、電極はその正射影が完全には重ならないような位置に形成されている。このような電極の形成配置をすることにより、通常は電子または正孔が各電極より発光層に対して垂直に侵入透過させられるのに対して、本発明の有機電界発光素子においては発光層面内にも伝播する成分を有することができる。そして、大部分の電荷は重ならないように配置された陰極と陽極の間の発光層内部をなるべく最短距離となるように、すなわち陰極と陽極を結ぶ経路を通過して、伝播される。

【0033】このような陰極及び陽極にはその線抵抗が余り大きくならない程度の材質と幅が求められる。また、陰極と陽極の正射影面上での横ずれの度合いは、発光層中での材質や膜厚に応じた電荷の易動度や抵抗等によって、本発明の有機電界発光素子としての最適値が存在する。また、ここでは一例として、発光層の上側に陰極、下側に陽極を設けた構造としたが、逆に上側に陽極、下側に陰極を設けたり、或いは後の実施例で示すように上下どちらかの層に陰極と陽極の双方を形成することも可能である。

【0034】これに対して、陰極層の上に、磁気印加層A(1)、磁気印加層B(2)が形成され、両者は磁気層離間部(5)によって物理的に隔てられている。この磁気印加層A及びBは共に等しい磁束密度を有している磁石としての機能を果たしており、同じ幾何学的形状を有している。ここでは単純な長方体として表示しているが、一般にはこの形状に特定されるものではない。この

2つの磁気印加層はただ一つその磁気的極性の向きが反平行となっており、図1に示されているようにそのN極とS極が反転した向きとなっている。そして、その磁気印加層のN極からS極に到る方向の midpoint を結ぶ線によって、対称にその下部にある陰極と陽極が隔てられている。このような配置をすることにより、その midpoint を結ぶ線と陰極と陽極の midpoint を結ぶ線は直交関係となっている。この時、陰極から陽極への電荷の流れを考えると、その経路の中間点までに磁気印加層から受ける磁場の向きと中間点を通過後の経路で受ける磁場の向きとは反平行となり、その大きさは磁気層の極端部に近い程強くなる。

【0035】このように磁気を印加した状態で電流を流すと、そのスピンは対抗する磁気印加層の間のN極からS極に到る向きの磁場を受けて、その方向にスピンが揃う。従って陰極から注入される電子と、陽極から引き抜かれる電子(つまり正孔)とは、反対のスピンを持ってその中間点で再結合する確率が、磁場を印加しない場合に比べて高くなる。このため、生成する一重項励起子と三重項励起子とは1:3の比率で発生するのではなく、そのほとんどが一重項励起子として生成することが期待できる。このようにして発生する一重項励起子は正孔-電子の再結合直後に発生する初期励起子であるために、該有機発光材料を光励起した時の励起子と同種のものが生成し、その量子収率に従った蛍光発光が期待できる。すなわち、非発光性の三重項励起子の生成が著しく阻害されるため、より効率的に電界発光を起こすことができる。

【0036】次に、このような特殊な磁場印加による発光効率の向上の効果を確認するために行った実験結果について、図面を用いて説明する。

【0037】図2には原理確認用の有機電界発光素子の作製手順を示した。

(図2の1) まず、基板(10)を用意した。基板には硼珪ガラス基板(松浪ガラス製、30mm×30mm×1mm、屈折率1.51)を用いた。基板は石鹼水にて洗浄し、次にアセトン超音波洗浄、純水超音波洗浄を行った。

【0038】(図2の2) 次に、この基板上にITO透明電極(ITO=indium tin oxide)(11)をスパッタ装置(日立製、DCマグネトロニンライン型IS-1515)を用いてスパッタ法にて薄膜形成した。(厚さ150nm)。

【0039】(図2の3) 次に、フォトリソ法にて、1mm×20mm電極パターン(12)を形成した(ITOの線抵抗は300μΩ・cm)。簡単のためにこの電極に外部から電気を通すための接点部分のパターンは図示を省略する。

【0040】(図2の4) 次に、この上に、正孔注入層としてPoly(3-octylthiophene)(Aldrich製、重量平

均分子量142,000、図4参照、略号PT)をスピ
ンコートし(厚さ5nm)、自然乾燥後、更に真空乾燥
した。スピコートにはエイブル製マニュアルスピナ
ーASS-301を用いた。次に発光層としてはPolyvi
nylcarbazole (Aldrich製、重量平均分子量1,100,
000、図4参照、略号PVC)をスピコートし(厚
さ50nm)、自然乾燥後、更に真空乾燥した。これら
両層を合わせて、発光層(13)と呼ぶ。

【0041】(図2の5)このような手順で、発光層ま
で形成した後、次にスピコートされた薄膜試料を真空
蒸着装置(アネルバ製、MBE-620-OR)内に装
10 着し、ベース圧力 1×10^{-9} Torr下にて、電子注入層と
してフッ化リチウム(LiF、レアメタリクス製、純度
5N)を真空蒸着し(膜厚2nm)、次に陰極として金
属アルミニウム(Al、レアメタリクス製、純度6N)
を真空蒸着した(膜厚200nm)。このフッ化リチウ
ム及び金属アルミニウムを蒸着する際には $1\text{mm} \times 20\text{mm}$
のようにパターン部分を覆うような窓が空いたステン
レス製の金属マスク(厚さ0.5mm)を取り付けた状態で
蒸着を行った。この両者を併せて陰極(14)と呼ぶ。

【0042】(図2の6)次に、蒸着後、試料を装置外
部に取り出し、再びスピコートにて緩衝層(15)を
形成した。緩衝層の材料にはポリメタクリル酸メチル
(Aldrich製)を用いた。このようにして、素子表面を
平坦化した後、陰極が蒸着されていないITOの端部に
陽極用電線を超音波はんだごてで接続し、陰極部分でI
TOパターン部分と重ならない端部に銀ペースト(ア
ールデック製、5063-AB)を介して陰極用電線を接触さ
せて、UV樹脂にて紫外線硬化させた。

【0043】(図2の7)その電極部分を挟むようにし
て、2本一組の棒磁石(井内盛栄堂製、アルニコ磁石、
アルミニウム・ニッケル・コバルト casting、残留磁束密度
12700 Gauss)を $10\text{mm} \times 50\text{mm} \times 10\text{mm}$ の形状と
し、これらを磁気印加層A(16)及び磁気印加層B
(17)とし、機械的に反平行状態に固定した磁場を印
加する台を形成した。この上に先に作製した素子を固定
し、その向きや位置を微調節しながら最適な磁場印加状
態を形成した。このようにして、磁場を印加したり、も
しくは素子を磁気印加層から離れた状態において、電極
間に電流を流し、基板側から発光強度を顕微鏡で測定ス
40 ポットを選択して、その観測光を分光放射照度計(ウシ
オ電機製、スペクトロラジオメータUSR-40V)
を用いて、波長分光と各波長での光強度を一括測定し
た。なお、これらスピコートや電極への電線はんだ付
け、磁場印加層への素子固定、電界発光強度の測定はす
べて乾燥窒素ガス置換したグローブボックス(美和製作
所製)の中で行った。従って、この素子作製やその後の
測定の間における大気中の水分や酸素による素子劣化の
影響はなるべく小さくした環境で実施した。

【0044】次に、このようにして作製した原理確認用

素子による最適条件決定の過程を図面を用いて説明す
る。

【0045】図3には、最適条件決定の素子測定配置を
示した。実際にどのような電極間距離を取ればよいか
は、用いた電極や発光層、或いはその間に介在させた正
孔輸送層等の各種中間層等の材質、膜厚等複雑な因子が
作用している。このため、最適条件はその素子組成、構
造によって異なってくる。ここでは、それらの複雑な因
子をまとめて、簡便な手法で最適な電極間距離を決定す
る手順について説明する。透明基板(24)上に順次形
成された透明陽極(18)、発光層(22)の次に、陰
極(19)を形成するが、その際、最適位置決定用には
図3に示したような斜めの配置で陰極(19)を形成す
る。そして、磁気印加層A(20)と磁気印加層B(2
1)の中心線を結んだ方向 $W \sim W'$ が陰極と陽極の為す
角を2等分する方向に素子を固定する。ここで、陽極の
方向をy方向、それに垂直な膜面内方向をx方向とし
て、陰極と陽極の交差点を原点に $W \sim W'$ 上に測光スポ
ット(25)をマイクロステージで移動させる。この時
20 の各yの位置におけるx方向の陰極と陽極の正射影上で
の距離と電極間の面内距離とし、これに対する測定光量
をプロットして、外部磁場の影響が最も効果的となる位
置を検出した。ここでは顕微鏡を介して、直径 $1\mu\text{m}$ の
領域のみを測定スポットとした。

【0046】図5にはこのようにして測定した相対発光
強度の位置xと印加電圧との関係を示した。今回の素子
では、印加電圧15V以上で電界発光が観測されはじ
め、そのスペクトルは波長420nmをピークとしたブ
ロードなものであった。強度のプロットにはこのピーク
波長での強度を用いた。印加電圧15Vでは $x = 0 \sim 1$
 μm までで発光が観測されたが、印加電圧を上昇させ
ると、徐々に長い電極間距離にわたってまで、発光が
観測された。しかしながら、その最大強度を与える位置
は $2 \sim 3\mu\text{m}$ の位置であり、高い印加電圧時でもその相
対的ピーク位置は変化しなかった。このことから今回の
素子においては、この位置が電極間距離としては最適で
あると判定された。ちなみに、磁場印加層を取り外し
て、同様に電場発光特性を測定したところ、同様に印加
電圧15Vから発光が始まり、そのスペクトルは同じく
420nmにピークを有するブロードなものであった。
しかしながら、発光は図5の15Vの場合とほとんど同
じで、印加電圧を上げて $x = 2\mu\text{m}$ 以上では発光は見
られなかった。

【0047】以上のような作製手順、及び測定手順によ
って最適な素子条件を決定することができた。

(実施例2)次に、実施例1で用いた材料を用いて、別
の形状の電極配置を有する有機電界発光素子の一例を示
す。

【0048】図6には、その素子構造を示した。素子の
素材や発光層の構成等は実施例1と同じであるが、今回

は実施例 1 において最適電極間距離が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ であったことから、図 6 のように正射影面上で平行となるように陽極 (27) と陰極 (29) を配置し、その間隔を Q_y で示すと、 $Q_y = 2 \sim 3 \mu\text{m}$ となるように陰極 (29) を形成した。従って、対になった陽極及び陰極の該有機発

光層面への正射影像を結ぶ線と、該対になった磁気印加層の極性方向の該有機発光層面への正射影像とが、ここではちょうど直角となっている。また、電極の長さを Q_x とすると、その長さを少しずつ長くした時に素子から取り出される光量が Q_x に比例して増大するかどうかを

検証した。

【0049】図 7 には、このようにして形成された素子からの取り出し光量の Q_x 依存性を示した。ここでは $Q_x = 1 \sim 7 \text{mm}$ までの 7 種類の素子を形成した。印加電圧は 25V とし、波長 420nm のピーク値に対して、基板側から観測される発光を積分球で集めた。光量計は同じものを用いた。その結果が図 7 のグラフである。その結果、 Q_x に比例した相対発光量が観測され、素子ディメンジョンの効果が得られた。実際、発光した素子を目視したところ、電極方向のストライプの発光が見られ

た。ちなみに、磁場印加層を付与せずに同一電圧で発光を試みたが、今回の測定では発光は確認されなかった。

(実施例 3) 次に、発光層の屈折率調整によって発光の出射方向を制御した素子を形成した例について説明する。

【0050】図 8 にはそのための素子作製手順を示した。用いた素材は実施例 1 と同じものであり、先に図 2 で示した (3) までの作製手順は全く同じであるため、ここでは図示を省略した。(図 8 の 4) 基板 (34) 上に陽極 (35) まで形成した段階から、ここでは発光層ではなく、陰極 (33) を同様にマスク蒸着によって形成する。電極間距離は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ となるように調整する。電極エッジの鋭さをつけるために、フォトレジストや形成後のドライエッチング等も利用可能であるが、ここでは原理確認の段階のため、単純にマスク蒸着に留めた。最終的に陰極と陽極にショートが発生していないかどうかは完成した素子の電気特性から明らかとなる。つまり、短絡している場合は抵抗値が著しく小さくなり、全く発光しない。ここではそのように作製に失敗した素子は試験対象から除いている。(図 8 の 5) 次に、同じマスクのまま、電子注入層の LiF を形成し、その上からスピコートで発光層のポリフルオレン層を形成した。従って、ここではポリチオフエン層の形成は省略した。ここでは LiF とポリフルオレン層をまとめて発光層 (36) とした。(図 8 の 6) 次に、この上にフォトレジスト (37) をスピコートした。(図 8 の 7) これに対して、電極間の中心部のところに窓が開くようにパターニングを行った。(図 8 の 8) 次に、40% のフッ化沃素のメタノール溶液をこの溝に滴下し、 60°C で 30 分間放置して沃素イオンをドーブ (38) した。(図

8 の 9) 次に、余分な溶液を手早く吸い取り、乾燥窒素ガンで表面を乾燥し、さらに UV 樹脂 (39) を滴下して、紫外線硬化した。(図 8 の 10) 最後に、同様にして磁場印加層 A (40) と磁場印加層 B (41) を形成した。

【0051】このようにして形成された素子に対して、印加電圧 30V で発光させたところ、実施例 2 に比べて素子の基板側からの光が著しく低下していたが、観察する位置を電極の断面方向にしたところ、ちょうど電極間の位置にあたる付近から 1 点発光スポットが認められた。

【0052】本発明の有機電界発光素子を用いると、外部磁場の局所的印加手段を兼備することでその近傍の電子のスピンを平行に揃え、発光層に注入される電子とホールが反対称になりやすくすることで、一重項励起子が発生しやすくなる。さらに、有機発光層の層内への電荷移動が可能となるために、面内制御可能な発光素子が形成できる。また、その発光方向を面内に制御することで、より長い距離にわたって発光領域をもつ有機電界発光素子を形成することができる。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、発光効率の良い有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の電極、磁場印加層の配置関係の説明図である。

【図 2】本発明の有機電界発光素子の実施例 1 での原理確認素子の作製手順の説明図である。

【図 3】本発明の有機電界発光素子の実施例 1 での原理確認素子の測定手順の説明図である。

【図 4】本発明の有機電界発光素子の実施例 1 での素子構成素材の構造式である。

【図 5】本発明の有機電界発光素子の実施例 1 での原理確認の測定結果である。

【図 6】本発明の有機電界発光素子の実施例 2 での原理確認素子の構成図である。

【図 7】本発明の有機電界発光素子の実施例 2 での原理確認の測定結果である。

【図 8】本発明の有機電界発光素子の実施例 3 での原理確認素子の作製手順の説明図である。

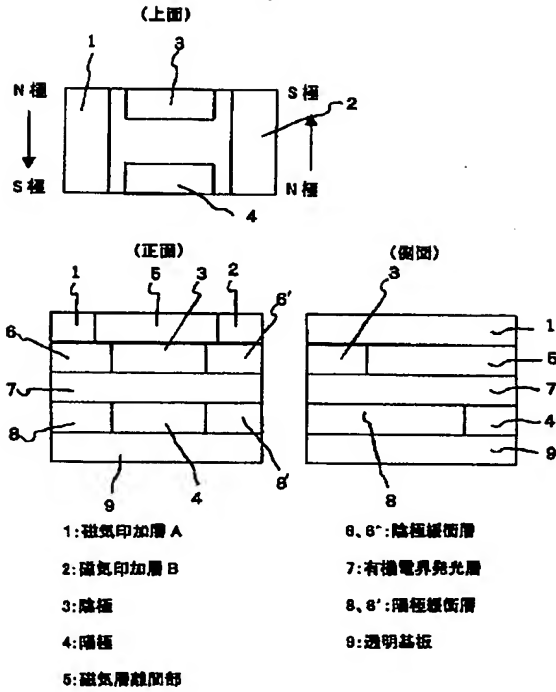
【符号の説明】

1, 16, 20, 31…磁気印加層 A、2, 17, 21, 32…磁気印加層 B、3, 14, 19, 29, 33…陰極、4, 35…陽極、5…磁気層離間部、6, 6'…陰極緩衝層、7…有機電界発光層、8, 8'…陽極緩衝層、9, 10, 24, 26…透明基板、11, 18, 27…透明陽極、12…透明陽極 (パターン化後)、13, 22, 28, 36…発光層、15, 23, 30…緩衝層、25…測光スポット、34…基板、37…フォトレジスト、38…イオンドーブ層、39…UV 樹脂、4

0…磁場印加層A、41…磁場印加層B。

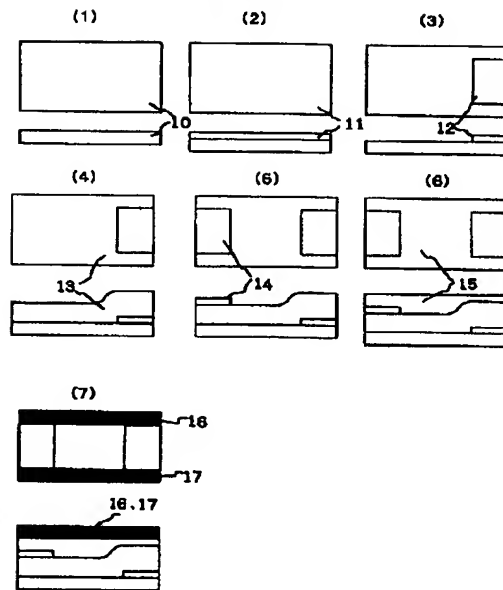
【図1】

図 1



【図2】

図 2



【図4】

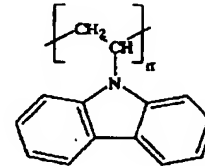
図 4

透明基板: 珪酸ガラス SiO_2

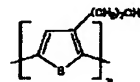
透明陰極: ITO

陰極: Al

発光層材料: ポリビニルカルバゾール

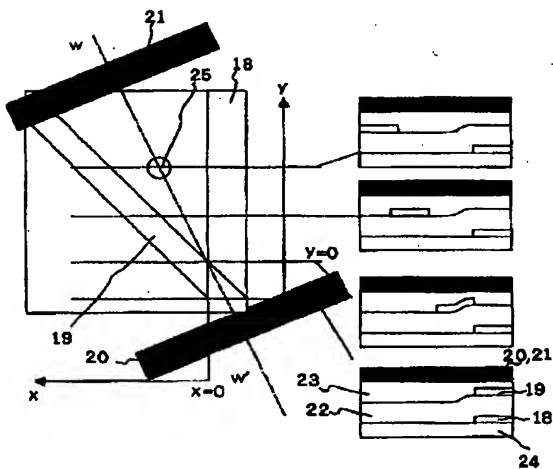


:ポリチオフェン



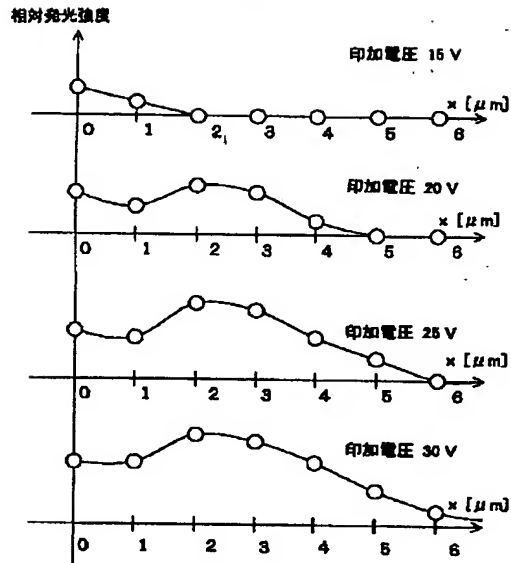
【図3】

図 3



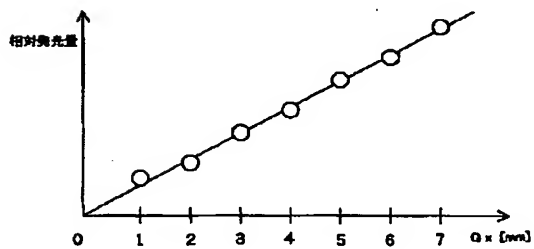
【図5】

図 5



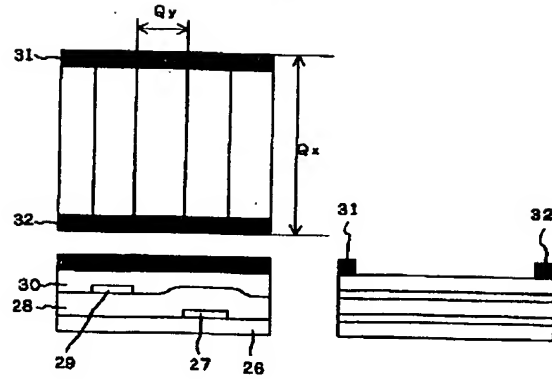
【図7】

図 7



【図6】

図 6



【図8】

図 8

